

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-86929

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)5月2日
B 01 D 53/34 1 2 5 L-8014-4D
1 3 4 D-8014-4D
53/36 D-8516-4D 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 煙道ガスの脱硫方法

⑮ 特 願 昭60-213635

⑯ 出 願 昭60(1985)9月27日

優先権主張 ⑰ 1984年9月29日 ⑱ 西ドイツ (D E) ⑲ P343593 L.1

⑳ 発 明 者 ギュンター・ライラツ ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ボーデルシュ
ハ ビングシュトラッセ 23
㉑ 発 明 者 ルドルフ・ゲルケン ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ラターシュト
ラーセ 79
㉒ 発 明 者 カルル・ハインツ・シ
ュルツ ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・デスパティネ
スシュトラッセ 61
㉓ 出 願 人 バイエール・アクチエン
ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン (番地なし)
㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1 発明の名称

煙道ガスの脱硫方法

2 特許請求の範囲

1. 二酸化硫黄を湿った活性炭上で、45乃至70℃の温度で接触的に酸化して、3乃至20%の希硫酸とすることによりSO₂およびハロゲン化水素含有煙道ガスを脱硫する方法において、その希硫酸を脱硫すべき熱煙道ガスと接触させて水を蒸発させ、60乃至85%の濃度の硫酸を生成させ、かつ、希硫酸に溶解していた塩化水素およびフッ化水素を蒸発により除去することを特徴とするSO₂およびハロゲン化水素含有煙道ガスの脱硫方法。

2. 脱硫すべき煙道ガスが120℃の最低温度を有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 蒸発を2段の洗浄段階で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 第2洗浄段階からの希硫酸と第1洗浄段階からの硫酸との混合物から真空蒸発により塩化

水素とフッ化水素とを除去し、この際、上記混合物が40乃至70%のH₂SO₄濃度を有する特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. 第2洗浄段階からの希硫酸と第1洗浄段階からの硫酸との混合物であつて40乃至70%のH₂SO₄濃度を有するものから空気または煙道ガスによるストリップングにより塩化水素およびフッ化水素を除去し、つづいて、これらのハロゲン化水素を含水気体により洗浄除去する特許請求の範囲第3項記載の方法。

6. 第1洗浄段階の後に、煙道ガス中に水蒸気を導入する特許請求の範囲第3項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は湿った活性炭上45乃至70℃の温度で、二酸化硫黄を接触酸化して3乃至20%の希硫酸を生成させることによるSO₂（およびハロゲン化水素）含有煙道ガスの脱硫方法に関するものである。

煙道ガス、特に発電所の石炭および重質燃料油の流れて製造される大量の煙道ガスの脱硫は緊急

の必要事である。従来知られている方法は装置にかなりの経費を必要とする。大多数の方法は Ca -化合物、特に硫酸石灰石と反応させて石膏を製造することを基礎としている。この最終生成物は、かなりの水分を含有しているので、貯蔵、脱水および投棄場所、または使用者への輸送にかなりの経費を必要とするので、最小限の量にしても全経費を目立つて減らすことにはならない(西ドイツ公開明細書第2430909号、第2811646号)。

特に高活性の炭素酸媒上で水の存在下に二酸化硫黄を酸化して硫酸を製造することにより工程ガスを脱硫することも公知である。'サルファインド法(sulphacid process)'として知られるこの方法は一般に5乃至20%の硫酸を製造する。このような希硫酸は可能な用途がなく、固定床反応器に導入する SO_2 -含有ガスは SO_2 含量が20 μ /cc以下であることが必要であるので、従来、この方法は上記の煙道ガス脱硫方法に置き換わり得るものとは考えられていなかった。

ものが特に有利である。硫酸濃度が60乃至85%に上昇すると、同時に煙道ガスが90乃至110℃に冷却される。

5乃至25%の硫酸を用いる第2洗浄(II)はこれに続いて行なわれ、この際 HCl および HF は酸に吸収される。これにより、活性炭上での SO_2 の接触反応に対する消極的な影響を防止する。45乃至70℃の温度で実質上 SO_2 を含まない煙道ガスは、3乃至20%の硫酸が流出するに十分な量の水が連続的にまたは断続的にスプレーされている活性炭層を通過させる。ガスの流れは下から上向きでも逆向きでも炭素層を通過させることができる。

したがって、本発明は、平行流または対向流洗浄器中で2段階で蒸発を実行する方法に関するものである。

活性炭層を通過する際に煙道ガスは水蒸気で飽和し、45乃至55℃の温度に冷却される。煙道ガスが活性炭層に入る前に、好ましくは洗浄(I)の後で、水蒸気、たとえば複数の工程の排出蒸気

しかし、比較的大量の HCl および HF を含有する煙道ガスを脱硫する公知の方法はない。

本発明の1つの目標は簡単な装置を用いる経済的な操作信頼性のある煙道ガス脱硫法で公知の方法の欠点を持たないものを提供することにある。

この目標は、発電所から排出された SO_2 -含有煙道ガスを活性炭と接触しての酸化に先立つて50乃至85%の硫酸を用いる第1洗浄(I)と5乃至25%の硫酸を用いる第2洗浄(II)とにける方法により達成される。

本発明は優れた活性炭上で、したがって、45乃至70℃の温度で二酸化硫黄

を接触的に酸化して3乃至20%の希硫酸を生成させる SO_2 、(およびヘロゲン化水素)-含有煙道ガスの脱硫方法において、上記希硫酸を脱硫すべき熱煙道ガスとの接触により蒸発させて60乃至85%の濃度の硫酸とし、希硫酸に溶解している塩化水素およびフッ化水素を蒸発により除去することを特徴とするものを提供するものである。

本発明記載の方法の具体例の中では、脱硫すべき煙道ガスが少なくとも120℃の温度を有する

として作られたものをこの煙道ガスに導入すれば、この冷却は避けられる。

脱硫中に活性炭反応器で生成する3乃至20%の硫酸は実質上無価値である。この酸は、本発明の記載に従い洗浄(II)の硫酸回路を経由して洗浄(I)の硫酸回路に供給され、蒸発による冷却で、十分な量の水を煙道ガスに運んで、60乃至85%硫酸が排出される。この酸はそのまま、たとえば肥料工業で使用することもでき、また比較的わずかな経費で、公知の方法により蒸発させて80乃至93%の H_2SO_4 含有量にすることもできる。

90乃至110℃の温度では HCl および HF の50乃至85%の硫酸への溶解度が低いので、煙道ガス中に少量含有されているこれらの化合物は煙道ガス中で連続的に濃縮されて活性炭に供給され、煙道ガスが洗浄(I)を通過して直接反応器に入り、反応器から出た HCl -および HF -含有酸が洗浄(I)に直接流通するならば活性炭層を汚染する。これは50乃至70℃の温度で、

S乃至25%硫酸を用いる煙道ガスの第2洗浄(II)により選けられる。この操作の利点は、煙道ガスが活性炭反応器³⁵に流入する以前に、HClおよびHFが5乃至25%硫酸に吸収されて煙道ガスから実質的に除去され、かつ、煙道ガスの含有する熱が酸の蒸発に用いられて放出され、煙道ガスが90乃至110℃から45乃至70℃に冷却されることにある。

このHClとHFとは、洗浄(II)から出たHCl-およびHF-含有5乃至25%硫酸を十分の量の、洗浄(I)からの60乃至85%硫酸と混合して40乃至70%硫酸とする際に洗浄回路(II)の洗浄器から放出される。HCl、HFおよび若干量の水が空気または煙道ガスを用いるストリップングにより、または減圧により、この硫酸から蒸発する。この蒸気は間接または直接冷却により凝縮させることができる。

本発明記載の方法の1つの好ましい具体例において、塩化水素およびフッ化水素は第2段階洗浄からの希硫酸と第1段階洗浄からの濃硫酸との混

合物で40乃至70%H₂SO₄、濃度を有するものから、真空蒸発により除去される。

しかし、第2段階洗浄からの希硫酸と第1段階洗浄からの濃硫酸との混合物で40乃至70%のH₂SO₄、濃度を有するものから、空気または煙道ガスを用いるストリップングにより塩化水素およびフッ化水素を除去し、つづいて水を用いてこのハロゲン化水素をガスから洗浄除去する具体例も同様に有利である。

蒸気は直接冷却により凝縮させ、冷却水で洗浄することができ、これが有利である。

本発明記載の方法はフローシートを要する図面によつて説明される。この図面は、煙道ガスを同時に冷却および含湿させ、細かいダストを除去し、硫酸を蒸発する気体洗浄(I)(I)、ガスをさらに冷却し、この間に、HClおよびHFを煙道ガスから除去すると同時に硫酸を蒸発しダストを除去するガス洗浄器(II)(II)、二酸化硫黄を酸素および水と接触反応させて硫酸を製造する活性炭反応器(III)および硫酸からHClおよびHFを除去する

付加的装置(7、8)よりなる、純粋な気体としてのSO₂、含有量が400ppm以下である煙道ガスの全流通量の脱硫する煙道ガス脱硫装置を示す。煙道ガス(10)は送風機(9)によつて洗浄器(I)を通過し、この洗浄器(I)中で煙道ガスは50乃至85%の硫酸と接触して90乃至110℃の温度に冷却される。

洗浄器(I)から出たガス(11)は洗浄器(II)中で5乃至25%の硫酸と接触する。このガスはここで50乃至70℃に冷却され、大部分のHClおよびHFが硫酸に吸収される。水蒸気ではほとんど飽和した、実質上ダストを含まない煙道ガス(12)は反応器(III)に入り、湿った活性炭層(IV)を通過し、ここで、二酸化硫黄、酸素および水から硫酸が生成する。

反応器(III)から出た純粋なガス(13)は直接に、または熱煙道ガスもしくは粗ガスの部分流により加熱したのち、または熱交換器で間接的に加熱したのち大気中に放出する。

反応器(III)の活性炭層(IV)で生成した硫酸は、活性

炭層(IV)に連続的に、または断続的に水(27)をスプレーすることにより3乃至20%の硫酸(14)として洗浄(II)の酸回路(15)に供給する。5乃至25%の硫酸(15)が洗浄(II)中にポンプ(16)により洗浄器(III)の液だまりから引き出され、主要部(16)は洗浄器の塔頂に運ばれる。上記硫酸流(14)から洗浄器(III)で蒸発した水の量を差し引いたものに相当する部分流(17)は、60乃至75%の硫酸(18)と合して、40乃至65%の硫酸(19)として真空蒸発器に供給される。HCl、HFおよび少量の水はここで蒸発する。この蒸気(21)は噴出凝縮器(injection condenser)(IV)中で冷却水(22)により凝縮して、わずかに酸性の廃水(23)として排出される。HClおよびHFを含まない硫酸(20)は洗浄(I)の酸回路に供給される。この洗浄部で粗ガスが50乃至75%の硫酸(25)により洗浄される。この酸から若干量の水が蒸発したのち、50乃至75%の硫酸(24)が洗浄器(I)の液だまりから循環ポンプ(II)

により引き出される。生成物として得られた60乃至75%の硫酸(26)は間接冷却により90乃至110℃に冷却することもでき、また、さらに蒸発操作に移行してもよい。

他の選択として、図面に示したジェット式洗浄器ではなく、洗浄カラム、ベンチュリー洗浄器、または同様に好適な装置で、煙道ガスとともに、供給された硫酸との平行流として、または対向流として、ガス洗浄および酸の蒸発を行なうこともできる。HClおよびHFは真空蒸発器(17)のかわりに、酸(19)を空気または煙道ガスによるストリップングで除去することもできる。

ここでHClおよびHFを伴った空気または煙道ガスはつづいて、ガス洗浄器中で水を用いて精製しなければならない。排出蒸気(21)からの酸に可能な用途があるならば、これを間接冷却する。

本発明記載の方法は下記実施例中でより詳細に説明されるが、これは本発明の範囲を限定するものではない。

により8.4%硫酸(14)として洗い出される。この硫酸は洗浄器(1)の酸回路に供給される。~~洗浄器(1)の酸回路に供給される。~~洗浄器(1)中でこの硫酸から5.75t/hの H_2O が蒸発する。酸回路(17)中の0.84%のHClをも含有する4.63t/hの18.9%の酸を7.15t/hの洗浄器(1)からの70%硫酸(18)と混合し、80℃での50%硫酸(19)として真空蒸発器(17)に供給する。3.9kg/hのHClと283kg/hの H_2O (21)を、この酸を55℃に冷却して、50ミリバールの減圧下で蒸発させ、この蒸気を凝縮器(18)中で1.8m/hの冷却水(22)と直接接触させて凝縮させる。非凝縮性気体は真空ポンプにより凝縮器(18)から排出される。

真空蒸発器(17)からのHClを含まない51%硫酸(20)は洗浄(1)の酸回路に供給される。100℃の温度で洗浄(1)から1.24t/hの70%硫酸(26)が生成物として得られる。

明細書および実施例を示したが、本発明を限定するものではなく、また、本発明の精神および範囲

実施例

本実施例は図面に記載された煙道ガス脱硫に関するものである。7.15体積%の H_2O 、1%体積%の O_2 、3.3g/m³の SO_2 、0.2g/m³のHClおよび30mg/m³のダストを含有する210000m³/hの煙道ガス(10)を130℃の温度で洗浄器(1)に供給する。6.9%の硫酸(25)と接触させるとこの酸から30.6t/hの H_2O が蒸発する。煙道ガス(11)を100℃の温度で、洗浄器(1)から洗浄器(2)に流入させ、そこで18.9%の硫酸(16)で洗浄する。53℃の温度で洗浄器(2)から出た煙道ガス(12)は1.175体積%の H_2O 、3.3g/m³の SO_2 、10mg/m³以下のダストおよび痕跡量のHClを含有する。反応器(3)中の活性炭固定床(4)を流通すると、煙道ガスの SO_2 含量は硫酸への接触酸化により3.3g/m³から純粋ガス(13)中の値、350乃至400mg/m³に減少する。

反応器(3)中で生成した硫酸は活性炭層に9.75m/hの水(27)を周期的にスプレーすること

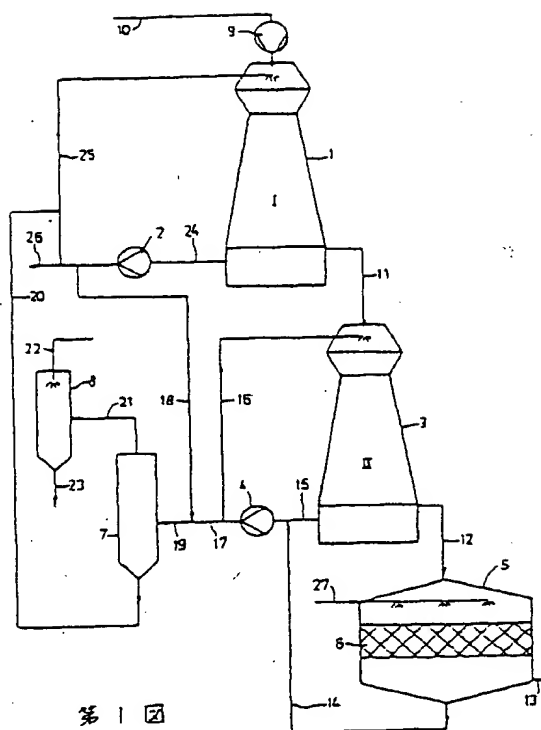
図の中で他の具体例が当業者に自ずから示唆されるものであると理解すべきである。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明記載の方法のフローシートを示すものである。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
代理人 弁理士 小田島 平吉





第 1 図